

PRINTING METHOD

Publication number: JP6347637

Publication date: 1994-12-22

Inventor: TABAYASHI ISAO

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- International: B41J2/01; G02B5/20; G02F1/1335; B41J2/01; G02B5/20;
G02F1/13; (IPC1-7): G02B5/20; B41J2/01

- european:

Application number: JP19930141976 19930614

Priority number(s): JP19930141976 19930614

Report a data error here

Abstract of JP6347637

PURPOSE: To obtain a color filter pattern print in which ink is surely repelled by a partition pattern and surely wets a substrate of a light transparent part to obtain uniform light transmissivity, blotting to adjacent light transparent part, is suppressed and freed from defective pixel. **CONSTITUTION:** (1) The printing is performed with a printing ink having surface tension between the critical surface tension of the partition pattern and the critical surface tension of a printed surface of a gap. (2) The critical surface tension is set to <35 dyne, and the critical surface tension of the printed surface of the gap to >=35 dyne, and the critical surface tension + or -5 dyne <= the critical surface tension of the ink <= the critical surface tension of the printed surface of the gap + or -5 dyne. (3) The partition contains a fluorine-based water-repellent and oil-repellent agent. (4) A color pattern is a color filter for liquid crystal. (5) A method for printing the color pattern is an ink-jet recording method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

M-1461

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-347637

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	8507-2K		
B 4 1 J 2/01			B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-141978

(22) 出願日 平成5年(1993)6月14日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田林 勲

埼玉県久喜市中央1-15-73-713

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 印刷方法

(57) 【要約】

【構成】 (1) 仕切パタンの臨界表面張力と間隙の被印刷面の臨界表面張力との間の表面張力を有する印刷インキで印刷する。

(2) 仕切の臨界表面張力が35ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界表面張力が35ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有する。

(3) 仕切はフッ素系撥水・撥油剤を含有する。

(4) カラーパタンは液晶用カラーフィルターである。

(5) カラーパタン印刷方法はインクジェット記録方法である。

【効果】 仕切パタンによって確実にインキがはじかれ、かつ光透過部の基板に確実にインキが濡れて、均一な光透過性が得られ、かつ隣合う光透過部分への滲みが少ない、欠陥画素のないカラーフィルターパターン印刷が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 仕切パターンの間隙にカラーパターンを印刷する方法において、仕切パターンの臨界面張力と間隙の被印刷面の臨界面張力との間の表面張力を有する印刷インキを用いて印刷することを特徴とする印刷方法。

【請求項2】 仕切パターンの臨界面張力が35ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界面張力が35ダイン以上で、かつ、インキの表面張力が仕切パターン及び間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以上の差を有することを特徴とする請求項1記載の印刷方法。

【請求項3】 仕切パターンがフッ素系撥水・撥油剤を含有することを特徴とする請求項2記載の印刷方法。

【請求項4】 カラーパターンが液晶用カラーフィルターであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の印刷方法。

【請求項5】 カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の印刷方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はカラーパターンの印刷方法に関し、更に詳しくは、液晶等の表示素子製造のために用いるカラーフィルターの印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶等の表示素子用カラーフィルタは、透明基板上にR（赤）、G（緑）、B（青）の3原色画素パターンを形成することにより得られる。

【0003】 3原色画素パターンの形成法としては、従来フォトリソグラフ法で形成したパターンを染色によって得る方法やパターンニングした電極を利用した電着法が一般的であるが、工程が複雑で製造コストがかかるという欠点を有していた。

【0004】 低コストの製造方法として、従来からの印刷版を用いた印刷法やインクジェット法などが知られているが、印刷時の画素の広がりを防ぎ、パターン精度を向上させる工夫が必要である。具体的には、特開昭59-75205号公報に、濡れ性の悪い拡散防止パターンと濡れ性の良い材料からなる色素で光透過部をインクジェット法を用いて印刷する方法が提案されているが、開示内容では十分な精度のカラーパターン印刷は得られなかった。また、特開昭62-106407号公報に、インキとして仕切壁に対して濡れ難いインキが提案されているが、同様に開示内容では十分な精度のカラーパターン印刷は不十分であった。更に、特開平4-123005号公報、特開平4-123006号公報及び特開平4-123007号公報には、感光層とシリコーンゴム層を積層させて露光・現像により撥水・撥油層を選択的に形成し、滲みの少ない印刷を可能にする方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記の従来技術の方法では、仕切パターン（ブラックマトリックス）と印刷インキの組み合わせによっては、滲みによる印刷精度が不十分であったり、部分的なインキの濡れ不足による欠陥画素が生じるという欠点を有していた。

【0006】 本発明が解決しようとする課題は、仕切によって確実にインキがはじかれ、かつ、透過部の基板に確実にインキが濡れて滲みが少なく、かつ欠陥画素が少ない印刷方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0008】 即ち、本発明は上記課題を解決するために、下記の印刷方法を提供する。

（1）仕切パターンの間隙にカラーパターンを印刷する方法において、仕切パターンの臨界面張力と間隙の被印刷面の臨界面張力の間の表面張力の印刷インキで印刷することを特徴とする印刷方法。

【0009】 （2）仕切パターンの臨界面張力が35ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界面張力が35ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以上の差を有することを特徴とする前記（1）の印刷方法。

【0010】 （3）仕切パターンがフッ素系撥水・撥油剤を含有することを特徴とする前記（1）又は（2）の印刷方法。

【0011】 （4）カラーパターンが液晶用カラーフィルターであることを特徴とする前記（1）、（2）又は（3）の印刷方法。

【0012】 （5）カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法であることを特徴とする前記（1）、（2）、（3）又は（4）の印刷方法。

【0013】 本発明の方法によれば、仕切パターンの臨界面張力と、仕切で囲まれた間隙（光透過部）の臨界面張力との間の表面張力を有するインキを用いて印刷することにより、光透過部である仕切に囲まれた間隙を確実に印刷することが可能となる。

【0014】 仕切の臨界面張力が35ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界面張力が35ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以上の差を有する時、滲みもなく、また斑のない均一な画素が得られる。

【0015】 仕切パターンは、グラビア印刷法、フォトレジスト法、熱転写法等公知の方法によって製作可能であるが、本発明の印刷方法に用いる仕切パターンを形成するバインダーの選択には、なるべく低極性の樹脂が好ましい。フォトレジスト法による仕切製造法では、一般的なフォトレジストでも使用可能であるが、より臨界面

面張力を低下させるために、感光層とシリコンゴム層を積層させて露光・現像により撥水、撥油層を選択的に形成する方法か、あるいは前もってレジスト中にフッ素系あるいはシリコン系の撥水又は撥油剤を添加させてもよい。

【0016】仕切用樹脂としては、具体的に以下のものがあるが、これらに限られたものではなく、撥インキ性の点から臨界面張力はなるべく低い方が好ましい。

【0017】

【表1】

	臨界面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリ六フッ化プロピレン	16
(2) ポリ四フッ化エチレン	18
(3) ポリ三フッ化エチレン	22
(4) ポリジメチルシロキサン	24
(5) ポリフッ化ビニリデン	25
(6) ポリ1, 2-ブタジエン	25
(7) ポリフッ化ビニル	28
(8) ポリエチレン	31
(9) ポリブタジエン	31
(10) ポリスチレン	33
(11) スチレンブタジエン共重合体	33

【0018】これら樹脂は1種類以上の組み合わせで用いられ、場合により35ダイン/cm以上の臨界面張力を有する樹脂を組み合わせることもできる。

【0019】また、樹脂だけで臨界面張力が高く、撥インキ性が不十分な場合には、シリコンやフッ素系の撥水・撥油剤の添加により臨界面張力を下げてもよい。

【0020】仕切の着色には、カーボンブラック、チタンブラックの如き顔料や黒色染料などの黒色着色剤が使用できる。

【0021】35ダイン/cm以上の樹脂を組み合わせた

り、着色したりする場合は、仕切壁形成後の臨界面張力が35ダイン/cm未満である方が好ましい。

【0022】仕切で囲まれた間隙（光透過部）の臨界面張力が35ダイン以上の材料は、少なくともインキと接触する表面にあればよく、具体的には下記表2のものが挙げられ、最も好ましい光透過部材としては、透明性、均一性の点からガラスであるが、これらに限られたものではない。

【0023】

【表2】

	臨界面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリアクリル酸エチル	35
(2) ポリビニルアルコール	37
(3) クロロブレン	38
(4) ポリ塩化ビニル	39
(5) ポリアクリル酸メチル	39
(6) ポリ塩化ビニリデン	40
(7) 6ナイロン	42
(8) 6-6ナイロン	42
(9) 7-7ナイロン	43
(10) ポリエチレンテレフタレート	43
(11) ポリヘキサメチレンアジバミド	46
(12) ガラス	55

【0024】本印刷法のインキは、水性・油性インキどちらでも使用可能であるが、仕切と間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以上の差を有するインキ組成である必要がある。即ち、仕切の臨界面張力から5ダイン以上の差がない表面張力のインキの場合には、仕切の仕切効果が悪く、隣合う他の間隙にインキが流れ込み易く、また逆に間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以内の表面張力のインキの場合には、間隙の濡れが不十分となり、印刷の均一性が失われてしまう。また、これらインキ組成は、すでに公知のものが使用可能である。

【0025】本発明の印刷方法で使用し得る水性インキは、水を主体に、着色剤、水溶性樹脂を含有し、必要に応じて水溶性有機溶剤や各種助剤類を含有する。

【0026】着色剤としては、顔料と水溶性染料とがあり、水溶性染料としては酸性染料、塩基性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、食品用色素等の中から選択できる。顔料としては、例えば、モノアゾ系、ジスアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】上記水性インキの水溶性有機溶媒は、水分蒸発に伴うノズル目詰まりを防ぎ、仕切で囲まれた間隙（光透過部）へのインキの濡れを均一にし、蒸発を遅延

させてインキ皮膜の均一化を図る目的で使用されてもよく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンのごときグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルのごときグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドンのごときピロリドン類；トリエタノールアミンのごときアルカノールアミン類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのごときアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0028】これらの水溶性有機溶媒は、フィルター媒体上での乾燥性、ノズル目詰まり、染料溶解性、顔料分散性などを考慮して、適宜単独若しくは複数を組合せて使用でき、インク組成物中の使用量はできるだけ少ない方が望ましい。

【0029】水は、染料の溶解安定性のため、インクジェット記録では重金属イオンによるノズルの目詰りを防止するために、イオン交換水以上の純度のものを用いる必要がある。

【0030】上記水性インキの水溶性樹脂は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、カゼ

イン、グリユー、ポリアクリル酸、セラック、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合体等のアンモニウム塩、アルカリ金属塩や、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン-エピクロロヒドリン反応物、ポリアミド-ポリアミン樹脂又はそれらの酸中和物等の他、光硬化型の感光性の樹脂やオリゴマー、モノマーがあり、具体的には、ゼラチン・カゼイン・グリユー系などの水溶性樹脂をベースとした感光性樹脂、グリコールやカルボン酸塩などの水溶性基が導入されたグリシジルメタクリレート、セルロース誘導体、ポリウレタンポリメタアクリレート誘導体などがあるがこれらに限られたものではない。

【0031】助剤としては、アルカリ金属の水酸化物や、アルカノールアミンのようなpH調整剤、防菌・防霉剤、金属封鎖剤、顔料分散剤、界面活性剤等を必要に応じて使用してもよい。

【0032】本発明の印刷方法で使用し得る油性インキの表面張力は、界面活性剤を使用しない場合、使用する有機溶剤の表面張力とほぼ等しく、そのため有機溶剤としては、仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有する表面張力を示すものが必要であり、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール類、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリコール類、グリコールエーテル類、グリコールエステル類、アミド類、アミノアルコール類、モルホリン、ピリジン等の含窒素化合物等が挙げられ、二種類以上組合わせて使用することも可能である。しかし、表面張力の小さい脂肪族炭化水素化合物やナフテン系炭化水素、フッ素系溶剤、シリコーン系溶剤等の低極性溶剤は仕切への濡れが良すぎることから好ましくない。

【0033】上記油性インキのバインダー樹脂は、前記有機溶剤に可溶であれば、特に制限無く使用することができる。具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、塩酢ビ系樹脂、石油系樹脂、ロジンエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また同時に2種類以上混合して使用することもできる。

【0034】上記油性インキの着色剤としては、従来各種の着色分野で使用されているモノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、フタロシアン系、トリアリルメタン系等の油溶性染料、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛等の無機顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系、フタロシアン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】上記油性インキで印刷されたインキ皮膜の

密着性を高めるために、当該インキにフタル酸エステル、セバシン酸エステル、ステアリン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、マレイン酸エステル、トリメリット酸エステル等の可塑剤を使用しても良い。

【0036】カラーパターンが液晶用カラーフィルターである時、本発明の印刷方法は最もその効果を示す。

【0037】カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法である印刷方法は、印刷精度やコスト的に有利な方法である。インクジェット記録法では、一般にノズル径に近い液滴が噴射され、かつ被印刷面上でさらにドットが広がるため、使用するインクジェット記録装置のノズル径はカラーパターンの間隙（光透過部）の大きさよりも小さい必要がある。

【0038】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例中、「部」は『重量部』を表わす。

【0039】（インキ例1）顔料（R：プリリアントカーミン6B、G：フタロシアニングリーン、B：フタロシアニンブルー）8部、樹脂（ポリビニルピロリドン、K値=15）5部、ジエチレングリコール1部、「ソルスパーズ27000」（ICI社製分散剤）1部、エタノール10部、イオン交換水75部を混合し、ボールミルにて24時間分散した後、0.5ミクロンメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、各々RGBのジェットプリンター用インキを得た。このときインキの表面張力は、3色とも43ダインであった。

【0040】（インキ例2）染料（R：C. I. ソルベントレッド132、G：C. I. ソルベントブルー67とソルベントイエロー89との混合物、B：C. I. ソルベントブルー67）4部、ダイナールBR-113

（三菱レーヨン（株）製アクリル樹脂、分子量約3000）12.0部、KR-216（信越化学工業（株）製シリコーン樹脂、重合度約300）2.0部、エピクロン1050（大日本インキ化学工業（株）製エポキシ樹脂）4.0部、セバシン酸ジエチル1.5部、メチルエチルケトン54.5部、メタノール18.0部を十分に攪拌、溶解した後、この溶液を0.5ミクロンメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、各々RGBのジェットプリンター用インキを得た。このときインキの表面張力は、3色とも27ダインであった。

【0041】（実施例1）臨界表面張力55ダインのガラス上に、レジスト法により臨界表面張力24ダインのシリコーン樹脂からなる線幅20ミクロン、ピッチ110ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、60ミクロンのノズル径のコンティニューアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インキ例1の表面張力44ダインの水性インキで印刷を行った結果、光透過

部分が均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードのないカラーフィルターが得られた。

【0042】（比較例1）臨界表面張力55ダインのガラス上に、レジスト法により臨界表面張力43ダインのポリエチレンテレフタレートからなる線幅20ミクロン、ピッチ110ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、60ミクロンのノズル径のコンティニューアス式インクジェット記録装置を用いて仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インク例1の表面張力44ダインの水性インキで印刷を行った結果、得られたカラーフィルターは光透過部分が一部不均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードが一部に見られた。

【0043】（実施例2）臨界表面張力43ダインのマイラー（ポリエチレンテレフタレート）上に、レジスト法により臨界表面張力18ダインのフッ素系撥油剤を含むポリ1，2-ブタジエン樹脂からなる線幅10ミクロン、ピッチ60ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成し、30ミクロンのノズル径のコンティニューアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インク例2の

表面張力が27ダインの油性インキで印刷を行った結果、光透過部分が均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードのないカラーフィルターが得られた。

【0044】（比較例1）臨界表面張力43ダインのマイラー（ポリエチレンテレフタレート）上に、レジスト法により臨界表面張力28ダインのポリジメチルシロキサン（シリコーン樹脂）からなる線幅10ミクロン、ピッチ60ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、30ミクロンのノズル径のコンティニューアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インク例2の表面張力27ダインの油性インキで印刷を行った結果、得られたカラーフィルターは光透過部分は均一であるが、隣合う光透過部分へのブリードが一部に見られた。

【0045】

【発明の効果】本発明の印刷方法によれば、仕切パターンによって確実にインキがはじかれ、かつ光透過部の基板に確実にインキが滯れて、均一な光透過性が得られ、かつ隣合う光透過部分への滲みが少ない、欠陥画素のないカラーフィルターパターン印刷が得られる。